



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07060856 A**(43) Date of publication of application: **07.03.95**

(51) Int. Cl.

B29D 11/00
B32B 7/02
B32B 9/00
C08F222/40
G02B 1/11

(21) Application number: **05213949**(22) Date of filing: **30.08.93**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **KONO SHUNJI**
MATSUNAGA TADAYOSHI

(54) **REFLECTION-PREVENTING ARTICLE AND ITS MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a reflection-preventing article excellent in hot water and heat resistances, surface hardness and reflection-preventing properties by making a reflection-preventing layer formed of a layer comprising a fluorine-containing inorganic compound and a layer adjacent thereto and containing at least one selected from among titanium, tantalum, magnesium, praseosium and their compounds.

CONSTITUTION: A reflection-preventing layer is provided, which includes a layer comprising a fluorine-containing inorganic compound and a layer

adjacent thereto and containing at least one + selected from among titanium, magnesium, praseosium and their compounds. From the viewpoints of the durability, low refractive index and the like of a film, a magnesium fluoride is preferable as a fluorine-containing inorganic compound. The reflection-preventing layer also contains a layer comprising an oxide of titanium, tantalum, magnesium or praseosium or their mixture, a layer comprising titanium oxide and metallic tantalum, a layer comprising tantalum oxide and metallic tantalum, and the like. An ion beam assist vapor deposition is effective for a coating method for the reflection-preventing layer to particularly improve hardness and film density.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-60856

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 11/00		2126-4F		
B 3 2 B 7/02	1 0 3	7148-4F		
9/00	A	8413-4F		
C 0 8 F 222/40	M N E			
		7724-2K	G 0 2 B 1/10	A
		審査請求	未請求	請求項の数5 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-213949

(22) 出願日 平成5年(1993)8月30日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 河野 俊司

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 松永 忠興

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 反射防止物品およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】

(1) フッ素含有無機化合物からなる層と、それに隣接する、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジウムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する層とを含む反射防止層を有することを特徴とする反射防止物品。

(2) 基板上に、フッ素含有無機化合物からなる層と、該フッ素含有無機化合物からなる層上に直接設けられた、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジウムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する層との少なくとも2層を含む反射防止層を設けた反射防止物品の製造方法であって、該2層が、蒸着面をイオンビームで処理することにより設けられることを特徴とする反射防止物品の製造方法。

【効果】 本発明の反射防止物品は、以下の効果を有する。

(1) 優れた反射防止性能を有する。

(2) 高い表面硬度を有する。

(3) 耐久性に優れた反射防止物品が得られる。

(4) 優れた耐熱水性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素含有無機化合物からなる層と、それに隣接する、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する層とを含む反射防止層を有することを特徴とする反射防止物品。

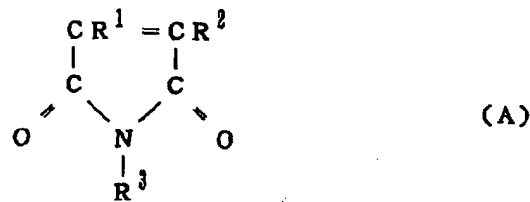
【請求項2】該反射防止膜の最外層がフッ素含有無機化合物を主成分としてなる膜であることを特徴とする請求項1記載の反射防止物品。

【請求項3】ガラス転移温度が150℃以上の樹脂を基*10

*板とすることを特徴とする請求項1記載の反射防止物品。

【請求項4】基板が、一般式(A)で表される単量体を20~98重量%、および不飽和基を2個以上有する多官能単量体を2~80重量%含有し、かつ、該一般式(A)で表される単量体と該不飽和基を2個以上有する多官能単量体との合計重量割合が、30重量%以上である組成物を重合してなる共重合体であることを特徴とする請求項1記載の反射防止物品。

【化1】



(式中、R³は水素、炭素数1~20の炭化水素基から選ばれる置換基を表わす。R¹、R²は水素、メチル基およびエチル基から選ばれる置換基を表わす。)

【請求項5】基板上に、フッ素含有無機化合物からなる層と、該フッ素含有無機化合物からなる層に隣接した、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する層との少なくとも2層を含む反射防止層を設けた反射防止物品の製造方法であって、該反射防止層が、蒸着面をイオンビームで処理することにより設けられた層を含むことを特徴とする反射防止物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に優れた反射防止特性を有する物品に関するものであり、優れた表面硬度、染色性、耐熱性、耐熱水性、耐湿熱性、耐衝撃性などを有することから、光学レンズ、CRT、LCD、プラズマディスプレイなどの前面板やフィルターなどに好ましく使用される。

【0002】

【従来の技術】現在、プラスチックやガラス基板上への反射防止膜の形成方法としては、有機シラン化合物、無機微粒子などからなるコーティング剤を多層被覆せしめる化学的手法、あるいは無機酸化物やフッ素含有無機化合物を真空蒸着やスパッタリングで多層被覆せしめる手法が一般的である。しかしながら、化学的手法においてはまだ十分な反射防止特性が得られていないのが現状である。化学的手法に比べ、物理的手法は反射防止性に優れていることが知られており、特開平4-74681号公報にはプラスチック基板を用い、二酸化ケイ素およびその上にフッ化マグネシウムを蒸着する技術が開示され

ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】より高い反射防止特性を得るためにはフッ素含有無機化合物の使用が必須となる。しかし、特開平4-74681号公報に開示の技術では成膜に際して高温条件がとれず、そのために得られた反射防止層の表面硬度は低く、また、耐久性に乏しく、例えば温水浸漬などで被膜が剥離するという大きな問題を有していた。また、現在、プラスチック基板を用い上市されている製品においては基板の耐熱性が低いため、高い蒸着温度がとれず、膜の耐久性に問題がありフッ化マグネシウムは用いられていない。

【0004】本発明は、上記従来技術の問題点を解決しようとするものであり、フッ素含有無機化合物の隣接層に接着性の高い層を配置することにより、低い蒸着温度で優れた耐熱水性、耐熱性、表面硬度、反射防止特性を有する反射防止物品およびその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、
「(1) フッ素含有無機化合物からなる層と、それに隣接する、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する層とを含む反射防止層を有することを特徴とする反射防止物品。

【0006】(2) 基板上に、フッ素含有無機化合物からなる層と、該フッ素含有無機化合物からなる層上に隣接した、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する層との少なくとも2層を含む反射防止層を設けた反射防止物品の製造方法であって、該反射防止層が、蒸

着面をイオンビームで処理することにより設けられた層を含むことを特徴とする反射防止物品の製造方法。」に関するものである。

【0007】本発明における反射防止層は、フッ素含有無機化合物からなる層と、それに隣接する、チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含む層との2層を少なくとも含んだ層である。

【0008】フッ素含有無機化合物とはフッ素を含有してなる無機化合物であれば特に限定されるものではない。その具体例としてはフッ化リチウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、クリオライト、チオライト、フッ化ネオジム、フッ化ナトリウム、フッ化鉛、フッ化サマリウム、フッ化ストロンチウムなどが挙げられる。中でも、入手の容易さ、膜の耐久性、屈折率の低さなどの点からフッ化マグネシウムが好ましく用いられる。

【0009】チタン、タンタル、マグネシウム、プラセオジムおよびそれらの化合物から選ばれる少なくとも1種を含む層としては、酸化チタン層、酸化タンタル層、酸化マグネシウム層、酸化プラセオジム層、酸化チタンと酸化プラセオジムの混合層などの前記物質の酸化物あるいはそれらの混合物からなる層、また、酸化チタンと金属タンタルからなる層、酸化タンタルと金属タンタルからなる層などの前記物質を少なくとも1種含む層などが挙げられる。

【0010】また、その他の反射防止層構成物質は特に限定されるものではない。その他の反射防止層構成物質としては、例えば、一酸化珪素、二酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化セリウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、ITOなどの無機酸化物、窒化珪素などの無機窒化物などが挙げられる。また、反射防止性能の向上の観点から、フッ素含有化合物からなる被膜を反射防止層の最表層に設けることが好適である。また、表面硬度の向上、反射防止性能の向上、耐久性向上の観点から、フッ素含有無機化合物の中でもとりわけフッ化マグネシウムが好ましく用いられる。

【0011】本発明において反射防止層の被覆方法は、特に限定されるものではないが被覆面との接着強度、膜密度向上の観点から真空雰囲気下での形成手段が好ましく、真空蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法が好ましく、特に硬度向上、膜密度向上には、イオンビームアシスト蒸着が有効である。ここで、イオンビームアシスト蒸着法とは、蒸着法により薄膜を形成する際、何らかのイオンを同時に照射する方法を意味する。

【0012】また、膜の密着性を向上させるため、蒸着前に蒸着面を前処理することも可能である。前処理方法とは特に限定されるものではないが、薬品処理、プラズ

マ処理、イオンビーム処理（以下、イオンビームを用いた前処理をイオンビームクリーニングと称する。）などが好ましく用いられ、特に効果の高いイオンビームクリーニング処理がより好ましく用いられる。

【0013】また、無機被膜からなる反射防止層成膜中の温度は、より高温であることが好ましく、具体的には、80℃以上、とくに耐久性向上の観点から130℃以上であることが好ましい。80℃未満では、温水浸漬処理などによって無機被膜からなる反射防止層が剥離する傾向がある。

【0014】また、反射防止層の成膜温度は基板の反り、歪みなどの変形の観点から基板のガラス転移温度より低いことが好ましく、ガラス転移温度より5℃以上低ければさらに変形が起りにくく、より好ましく用いられる。

【0015】本発明の反射防止膜多層膜における膜構成の組合せあるいは、膜厚の設定などは、架橋樹脂の屈折率、硬化被膜の屈折率などによって最適な組合せは異なるが、反射防止性能に関しては、すでに多くの組合せが提案されており（光学技術コンタクト Vol 9, No. 8.17 ~23. (1971), 'OPTICS OF THIN FILMS' 159~283, A.V ASICEK (NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY) AMSTERDAM (1960)), 本発明においてもこれらの組合せを用いることは何ら問題もない。

【0016】また、反射防止層の構成物質として、静電気防止の観点から酸化スズと酸化インジウムの混合物（Indium Tin Oxide、以下、ITOと略す）層を入れることは有用な手段の1つである。

【0017】本発明において基板は特に限定されるものではない。反射防止層の成膜温度の点からガラス転移温度が150℃以上のものが好ましく用いられ、170℃以上のガラス転移温度を持つ物であれば、耐熱性がさらに良好となりより好ましく用いられる。ここで、ガラス転移温度とは、理化学辞典 第3版（岩波書店、1971）に定義されているもの意味し、転移領域においては弾性率、膨脹率、熱容量、屈折率、誘電率などの諸特性が変化する。これらの特性の変化からガラス転移温度の測定が可能であり、具体的には示差走査熱量分析（DSC）などによる公知の手法により評価できる（例えばJ I S K 7 1 2 1）。示差走査熱量分析によるガラス転移温度の測定の場合、基板自体あるいはそれを加熱処理したものを評価することによりガラス転移温度を求めることができる。

【0018】また、基板の機械的特性は、曲げ弾性率を指標として表した場合、好ましくは200 kg/mm² であり、より好ましくは330 kg/mm² 以上である。

【0019】基板の成分としては、例えばポリメタクリル酸、ポリカルボキシフェニルメタクリルアミドなどのポリメタクリル酸系樹脂やポリ（ビフェニル）スチレンなどのポリスチレン系樹脂などに代表されるポリオレフ

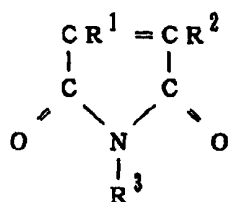
イン系樹脂、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド)に代表されるポリエーテル系樹脂、ポリ(オキシカルボニルオキシ-1, 4-フェニレンイソプロピリデン-1, 4-フェニレン)に代表されるポリカーボネート系樹脂、ポリ(オキシ-2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブチレンオキシテフタロイル)に代表されるポリエステル系樹脂、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンイソプロピリデン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン)などに代表されるポリスルホン系樹脂、ポリ(イミノイソフタロイルイミノ-4, 4'-ビフェニレン)に代表されるポリアミド系樹脂、ポリ(チオ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン)に代表されるポリスルフィド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフォスファゼン系樹脂な*

* どを挙げることができ、これらの高分子群において三次元架橋構造を導入して上記熱的特性を示す三次元架橋樹脂を得ることが可能である。特に、成型性の観点からポリオレフィン系樹脂が好ましく、不飽和基を2個以上有する多官能単量体を含む組成物を重合してなるポリオレフィン系共重合体がより好ましく用いられる。また、無機系基板としてはガラスやシリコンなどが好ましく用いられる。

【0020】上記ポリオレフィン系共重合体としては、一般式(A)で表される単量体を20~98重量%、および不飽和基を2個以上有する多官能単量体を2~80重量%含有し、かつ、該一般式(A)で表される単量体と該不飽和基を2個以上有する多官能単量体との合計重量割合が、30重量%以上である組成物を重合してなる共重合体が好ましく用いられる。

【0021】

【化2】



(A)

(式中、R³ は水素、炭素数1~20の炭化水素基から選ばれる置換基を表わす。R¹、R² は水素、メチル基およびエチル基から選ばれる置換基を表わす。) 一般式

(A)で表されるマレイミド誘導体化合物に含まれるR¹とR²については、それぞれが同種であっても、異種であってよい。

【0022】R³が炭化水素基である場合、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、オクタデシル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基などの分枝状アルキル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基など各種の例を挙げることができる。

【0023】さらに、R¹、R²およびR³は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものであってもよい。

【0024】一般式(A)で示される化合物の具体例としては、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ο-メチルフェニルマレイミド、N-m-メチルフェニルマレイミド、N-p-メチルフェニルマレイミド、N-ο-ヒドロキシ

フェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-p-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-m-メトキシフェニルマレイミド、N-p-メトキシフェニルマレイミド、N-ο-クロロフェニルマレイミド、N-m-クロロフェニルマレイミド、N-p-クロロフェニルマレイミド、N-ο-カルボキシフェニルマレイミド、N-p-カルボキシフェニルマレイミド、N-p-ニトロフェニルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミドなどが挙げられる。

【0025】これらの単量体は、1種で、あるいは、2種以上の混合物として用いてもよい。また、かかるマレイミド化合物の中でも耐熱性テスト後の黄変、耐候性の点からは、とくにアルキルマレイミド、シクロアルキルマレイミドが好ましく、とくにN-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。さらには、キャスト重合時のモノマ溶液の調製の容易さ、および前記特性を満足させ得るという点から、N-イソプロピルマレイミドとN-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミドとN-脂環式アルキルマレイミドの併用が最も好ましい。併用時のN-アルキルマレイミドとN-脂環式アルキルマレイミドの比率は、不飽和基を2個以上有する多官能単量体の種類、量などにより、適宜、実験的に定められるべきものであるが、通常

は併用の効果を発現させるためには、N-アルキルマレイミド100重量部に対して、N-脂環式マレイミドを10重量部から500重量部の範囲で使うことが好ましい。

【0026】次いで、不飽和基を2個以上有する多官能単量体について説明する。すなわち、不飽和基を2個以上有する多官能単量体とは、前記マレイミドと共重合可能な不飽和官能基を2個以上有するモノマであり、共重合可能な官能基としては、ビニル基、メチルビニル基、

アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。また、一分子中に異なる共重合可能な官能基が2個以上含まれるモノマも本発明で言うところの多官能単量体に含まれる。

【0027】以上のような不飽和基を2個以上有する多官能単量体の好ましい具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ジ/トリ/テトラ)(メタ)アクリレートなどの多価アルコールのジ、トリ、テトラ(メタ)アクリレート類、p-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼンなどの芳香族多官能モノマ、(メタ)アクリル酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステルなどのエステル類、ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエンなどのジエン類、ジクロロホスファゼンを原料として重合多官能基を導入したホスファゼン骨格を有するモノマ、トリアリルジイソシアヌレートなどの異原子環状骨格を有する多官能モノマなどが挙げられる。

【0028】上記ポリオレフィン系共重合体中には、前述の一般式(A)で表わされる単量体が20~98重量%含有されていることが好ましいが、20重量%未満の場合には十分な耐熱性、機械的強度、光学等方性などの特性を満足させることができない。また、98重量%を越える場合には、架橋度が低下し、耐溶剤性、低吸水性などを満足することができない。さらに、30~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは40~60重量%である。

【0029】一方、不飽和基を2個以上有する多官能単量体は、三次元架橋重合体中に2~80重量%の割合で含有されていることが好ましい。2重量%未満の場合には三次元架橋が十分に進行しない傾向があり、耐熱性、耐溶剤性などの低下が認められる。また、80重量%を越えると、耐衝撃性などが低下し、プラスチックとしての特性が低下する傾向がある。

【0030】さらに、上記ポリオレフィン系共重合体中には、機械的強度の向上、光学等方性向上、高屈折率化、低吸水性化、染色性向上、耐熱性向上、耐衝撃性向上などを目的として、各種の共重合可能なモノマが好ま

しく併用される。かかる併用可能なモノマとしては、芳香族ビニル系単量体、オレフィン系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸およびそのエステル系単量体、多価カルボン酸無水物などが挙げられる。かかる芳香族ビニル系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンおよびブロモスチレンなどが挙げられる。通常は、性能および工業的に入手し易いなどの点からスチレン、 α -メチルスチレンおよびp-メチルスチレンなどが用いられる。また、その他のビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体、無水マレイン酸などが好ましい具体例として挙げられる。

【0031】上記ポリオレフィン系共重合体における一般式(A)で表されるモノマと、不飽和基を2個以上有する多官能単量体との合計含有量は、三次元架橋樹脂中、30重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは40重量%以上である。すなわち、30重量%未満では、透明性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性などが不十分となる傾向がある。

【0032】本発明における基板には、耐光性、耐酸化劣化性、帯電防止性を向上させる目的から各種紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤を添加することも有用である。とくに耐薬品性や耐熱性を低下させずに、これらの性能を向上させることが可能なことから紫外線吸収性、あるいは、酸化防止性を有するモノマを共重合することが好ましい。かかるモノマの好ましい例としては、不飽和二重結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、不飽和二重結合を有するフェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基を置換基として有する(メタ)アクリルモノマなどが挙げられる。これらの共重合モノマは0.5~20重量%の範囲で使われることが好ましい。0.5重量%未満の場合には添加効果が認められず、また、20重量%を越える場合には、耐熱性、機械的強度などが低下する傾向がある。

【0033】また、本発明における基板には光線透過率の調整、特定波長光の吸収のため染料を添加することも有用である。前記染料とは特に限定されるものではなく、また、2種以上混合して用いても良い。

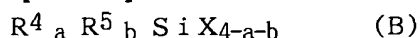
【0034】本発明の基板の重合方法に関しては、特に制限はなく、通常公知の方法で重合することができる。基板がポリオレフィン系共重合体の場合、ラジカル発生性開始剤の存在下または非存在下に上記の単量体混合物を所定の温度条件下に保つことによって重合することができる。塊状重合、溶液重合、懸濁重合および注型重合等各種の方法を用いることができる。本発明の基板の重

合度に関しては、特に制限はないが、重合率は高い方が好ましく、硬化被膜などの溶液コーティング、真空蒸着などの後加工を考慮すると90%以上が好ましい。

【0035】また、本発明の基板の成形法に関しても特に制限はないが、効果的な成形法としては、注型重合法が挙げられる。

【0036】また、本発明においては、耐乾熱性、耐湿熱性、耐熱水性、表面硬度向上などの観点から、基板に硬化被膜を設けることが好ましい。硬化被膜と基板との屈折率差が0.5以下のものが好ましく用いられ、干渉縞の影響をより少なくするために、基板との屈折率差が0.1以下のものがより好ましく用いられる。干渉縞が極少ない高品質な反射防止性を得るためには基板との屈折率差が0.05以下に設定することが好適である。また、特に干渉縞発生を抑えることが必要な用途においては屈折率差が0.02以下のものを用いることが好ましい。また、作成した反射防止物品の分光反射特性にリップルが発生しないようにするために硬化被膜と基板の屈折率差が0.1以下のものが好ましく、リップルの極少ない高品質な反射防止特性を得るためには基板との屈折率差が0.05以下に設定することが好適である。また、特に分光反射特性にリップルが発生しないようにする必要がある用途においては屈折率差が0.02以下のものを用いることが好ましい。硬化被膜とは有機高分子を主成分としてなるものが好ましく用いられる。ここで有機高分子とは特に限定されるものではない。有機高分子の具体例としては、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース類、ポリビニルアルコール系樹脂、尿素樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂はそれぞれ単独での使用あるいは2種以上を併用することが可能であり、さらに各種硬化剤、架橋剤などを用いて三次元架橋することも可能である。特に表面硬度が重要な用途には、硬化可能な樹脂であることが好ましく、例えばアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂などの単独系ないしは複合系が好ましく使用される。また、表面硬度、耐熱性、耐薬品性、透明性などの諸特性を考慮した場合は、シリコン系樹脂を用いることが好ましく、より好ましくは、下記一般式(B)で示される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物から得られるポリマを挙げることができる。

【0037】



(ここで、 R^4 は炭素数1~10の有機基であり、 R^5 は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、Xは加水分解性基であり、aおよびbは0または1であり、(a+b)は0、1または2である。)

一般式(B)で示される有機ケイ素化合物の例として

は、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、iso-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート、およびt-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、およびその加水分解物さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロ

ボキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 γ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 γ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリエトキシシラン、 δ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) ブチルトリメトキシシラン、 δ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシラン、またはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン、ジフェノキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物がその例である。

【0038】これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することも可能である。とくに染色性を付与

する目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適であり、高付加価値なものとなる。

【0039】これらの有機ケイ素化合物は、キュア温度を下げ、硬化をより促進させるために加水分解して使用することが好ましい。加水分解は純水または塩酸、酢酸、あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。さらに、純水あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合いをコントロールすることも容易に可能である。

【0040】該硬化被膜は、耐擦傷性、耐熱性の向上を目的として微粒子無機酸化物を添加することが好ましい。微粒子無機酸化物は1種または2種以上混合して用いることが可能であり、とくに限定されないものの、作業性の観点からコロイド状に分散したゾルが好ましく用いられる。その具体例としては、シリカゾル、チタニアゾル、酸化アンチモンゾル、アルミナゾルなどが挙げられる。微粒子無機酸化物の形状や粒子サイズは特に限定されるものではない。

【0041】基板上に硬化被膜を設ける際の基板の前処理方法は特に限定されるものではないが、溶液処理、プラズマ処理、紫外線処理、イオンビームクリーニング処理などが用いられる。特に処理効果、経済性、作業の容易さなどの点からプラズマ処理、溶液処理などが好ましくもちいられ、中でもアルカリ処理などが好ましく用いられる。ここでアルカリ処理液には、アルカリ以外に界面活性剤および／または有機溶媒および／または触媒などが加えられていても良い。ここで、触媒とは、処理効果を高めるものであり、特に限定されるものではない。

【0042】硬化被膜を設ける方法としては特に限定されるものではないが、浸漬法、スピン法、シャワー法などが好ましく用いられる。特に、作業の容易さ、経済性などの点から浸漬法が好ましく用いられる。

【0043】以上のようにして形成された反射防止性を有する加工物品は、高い表面硬度、優れた反射防止性および耐久性を有していることから、光学用レンズ、表示素子用フィルターなどに特に好ましく用いられる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとにさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】基板の諸特性は以下のように測定した。

【0046】全光線透過率はASTM D-648に基づいて測定し、耐溶剤性はアセトンを含浸させたガーゼで表面をラビングし、そのときの表面状態の変化を目視により評価した。また、曲げ試験はJIS K-7203に基づいて行った。ガラス転位温度はMettler TA3000を用いて測定した(2nd runにて測定)。

【0047】また、被膜、反射防止層を設けた反射防止

物品については、以下のように測定した。

【0048】(a) 透明性

蛍光灯下で目視で膜の透明性を調べた。

【0049】(b) 耐擦傷性

#0000のスチールウールで表面を擦り、傷つき具合から判定した。

【0050】(c) 接着性

表面に1mmの基材に達するゴバン目を鋼ナイフで100個いれて、セロハン粘着テープ(ニチバン社製、商品名“セロテープ”)を強く貼りつけ、90度方向に急速に10

【0051】(d) 極小表面反射率

U-3410形自記分光光度計(株)日立製作所製)を用いて片面の極小表面反射率を測定した。

【0052】(e) 耐熱水性

反射防止層を設けたものを60℃×2hrの熱水にて処理を行い、接着性を調べた。

【0053】実施例1

(1) 架橋樹脂の調製

イソプロピルマレイミド26.5g、スチレン18.5g、ジビニルベンゼン5.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.05gを混合、溶解させ、キャスト重合により、注成型した。キャスト重合は、次のように行った。

【0054】大きさ150mm×150mm、厚さ5mmの2枚のガラス板の外周辺部を、軟質塩化ビニル製造ガセットで貼り、2枚のガラス板の距離が2mmになるように組立てた。この組立てたガラス板の中へ、前記の単量体混合物を注入し、70℃で8時間、100℃で1時間、さらに160℃で1時間重合させ、透明な注型板(以下、注型板(I)という)を得た。

【0055】この注型板(I)のガラス転位温度は190℃であり、全光線透過率は90%であり、耐溶剤性も良好なものであった。

【0056】(2) コーティング組成物の調製

(a) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン160.0gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら0.01規定の塩酸水溶液36.6gを徐々に滴下した。滴下終了後冷却を止めて、 γ -グリシドキシプロピルトリメ

トキシシランの加水分解物を得た。

【0057】(b) 塗料の調製

前記シラン加水分解物にメタノール105.8g、ジメチルホルムアミド52.9g、シリコン系界面活性剤0.5gを添加混合し、さらにコロイド状五酸化アンチモンゾル(日産化学社製、商品名アンチモンゾルA-2550、平均粒子径50nm)83.3g、アルミニウムアセチルアセトネート5.0gを添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物とした。

【0058】(3) アルカリ処理液の調製

水300gに水酸化ナトリウム100gを溶解し、さらにアルキルアンモニウム型カチオン界面活性剤(日本油脂社製、商品名カチオンBB、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド)2gを添加し、アルカリ処理液を調製した。

【0059】(4) 樹脂の表面処理

前記(3)で調製したアルカリ処理液を80℃に加熱した。この加熱したアルカリ処理液に(1)で得た注型板(I)を10分間浸漬した後、50℃の熱水で10分間洗浄を行ない、乾燥し、処理板(以下、処理板(I)という)を作成した。

【0060】(5) コーティング組成物の塗布

前記(5)によって得られた架橋樹脂に前記(2)で調製したコーティング組成物を引き上げ速度20cm/分の条件で浸漬塗布し、ついで100℃/10分の予備硬化を行い、さらに150℃で30分加熱して、処理板(I)上に硬化被膜を設けた。

【0061】(6) 無機被膜からなる反射防止膜の成膜

前記(5)によって得られた硬化被膜を有する架橋樹脂を160℃に設定して、無機化合物である $ZrO_2/TiO_2/Ta_2O_5/MgF_2$ を真空蒸着法で、この順にそれぞれ光学膜厚を $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ ($\lambda=510nm$)に設定して多層被覆させた。

【0062】尚、硬化被膜/ ZrO_2 の界面および Ta_2O_5/MgF_2 の界面は、Arイオンビームクリーニング処理を行い、また各層においてArイオンビームアシスト蒸着法を適用した。

【0063】得られた反射防止物品の反射干渉色は、僅かに赤みがかった灰色を呈していた。以上のようにして得られた反射防止物品の評価結果を表1に示した。

【0064】

【表1】

	透明性	耐擦傷性	接着性	極小反射率 (%)	耐熱水性
実施例 1	良好	○	○	0.1 以下	○
実施例 2	良好	○	○	0.1 以下	○
実施例 3	良好	○	○	0.3	○
実施例 4	良好	○	○	0.1	○
実施例 5	良好	△	○	0.1 以下	△
比較例 1	良好	○	△	0.2	×
比較例 2	良好	○	△	0.3	×

実施例 2

実施例 1 において $ZrO_2 / TiO_2 / Ta_2O_5 / MgF_2$ の代わりに $Y_2O_3 / TiO_2 / MgF_2$ を真空蒸着法で、この順にそれぞれ光学膜厚を $\lambda/4$, $\lambda/2$, $\lambda/4$ ($\lambda=510nm$) に設定して多層被覆させた以外は、すべて実施例 1 と同様に行った。尚、硬化被膜/ Y_2O_3 の界面および TiO_2 / MgF_2 の界面は、 Ar イオンビームクリーニング処理を行い、また各層において Ar イオンビームアシスト蒸着法を適用した。

【0065】得られた反射防止物品の反射干渉色は、くすんだ赤紫色を呈し、また、その評価結果を表 1 に示した。

【0066】実施例 3

実施例 1 において $ZrO_2 / TiO_2 / Ta_2O_5 / MgF_2$ の代わりに MgO / MgF_2 を真空蒸着法で、この順にそれぞれ光学膜厚を $\lambda/2$, $\lambda/4$ ($\lambda=510nm$) に設定して多層被覆させた以外は、すべて実施例 1 と同様に行った。なお、硬化被膜/ ZrO_2 の界面および ZrO_2 / MgF_2 の界面は、 Ar イオンビームクリーニング処理を行い、また各層において Ar イオンビームアシスト蒸着法を適用した。

30 【0067】得られた反射防止物品の反射干渉色は、くすんだ赤紫色を呈し、また、その評価結果を表 1 に示した。

【0068】実施例 4

実施例 2 において $ZrO_2 / TiO_2 / Ta_2O_5 / MgF_2$ の代わりに $Y_2O_3 / TiO_2 + Pr_6O_{11} / MgF_2$ を真空蒸着法で、この順にそれぞれ光学膜厚を $\lambda/4$, $\lambda/2$, $\lambda/4$ ($\lambda=521nm$) に設定して多層被覆させた以外は、すべて実施例 1 と同様に行った。なお、硬化被膜/ Y_2O_3 の界面および $TiO_2 + Pr_6O_{11} / MgF_2$ の界面は、 Ar イオンビームクリーニング処理を行い、また各層において Ar イオンビームアシスト蒸着法を適用した。

【0069】得られた反射防止物品の反射干渉色は、くすんだ赤紫色を呈し、また、その評価結果を表 1 に示した。

【0070】実施例 5

実施例 1 において架橋樹脂をポリメチルメタクリレート樹脂板 ($T_g 100^\circ C$) にし、反射防止膜の成膜において樹脂の温度を $160^\circ C$ にするのを $85^\circ C$ にする以外はすべて実施例 1 と同様にして多層被覆を行った。なお、

硬化被膜/ ZrO_2 の界面および Ta_2O_5/MgF_2 の界面は、 Ar イオンビームクリーニング処理を行い、また、各層において Ar イオンビームアシスト蒸着法を適用した。

【0071】得られた反射防止性物品の反射干渉色はくすんだ赤紫色を呈し、また、その評価結果を表1に示した。

【0072】比較例1

実施例1において $ZrO_2/TiO_2/Ta_2O_5/MgF_2$ の代わりに ZrO_2/MgF_2 を真空蒸着法で、この順にそれぞれ光学膜厚を $\lambda/2$, $\lambda/4$ ($\lambda=521nm$) に設定して多層被覆させた以外は、すべて実施例1と同様に行った。硬化被膜/ ZrO_2 の界面および ZrO_2/MgF_2 の界面は、 Ar イオンビームクリーニング処理を行い、また、各層において Ar イオンビームアシスト蒸着法を適用した。

【0073】得られた反射防止性物品の反射干渉色は、くすんだ赤紫色を呈し、また、その評価結果を表1に示*

*した。

【0074】比較例2

比較例1において ZrO_2/MgF_2 の界面の Ar イオンビームクリーニング処理および MgF_2 蒸着時に Ar イオンビームアシスト蒸着法を用いない以外は全て、比較例1と同様に行った。

【0075】得られた反射防止物品の反射干渉色はくすんだ赤紫色を呈した。また、その評価結果を表1に示した。

【0076】

【発明の効果】本発明の反射防止物品は、以下の効果を有する。

【0077】(1) 優れた反射防止性能を有する。

【0078】(2) 高い表面硬度を有する。

【0079】(3) 耐久性に優れた反射防止物品が得られる。

【0080】(4) 優れた耐熱水性を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G02B 1/11

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所